

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-176450

(43)Date of publication of application : 12.07.1989

(51)Int.Cl.

B01J 20/20

B01D 53/34

B01J 20/20

(21)Application number : 62-334455

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 29.12.1987

(72)Inventor : HASHIMOTO AKIRA

IKEHATA TETSUO

ISHIHARA HIROSHI

(54) ABSORBENT FOR NITROGEN OXIDE AND SULFUR OXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an absorbent of excellent strength and clarification property by combining calcium sulfate, calcium hydroxide, active carbon, amorphous carbon and hydroxide or alkaline salt of sodium or potassium in a specified ratio.

CONSTITUTION: Calcium sulfate, calcium hydroxide, active carbon, hydroxide or alkaline salt of sodium or potassium and a water soluble cellulose derivative such as methyl cellulose are kneaded with water. At that time, mole ratio of Na or K to SO₄ in this compound is specified to be 0.05W0.5. Then this compound is heat treated at about 300W500° C in a non-oxidizing atmosphere after being formed into a specified shape and the cellulose derivative is carbonized. When nitrogen oxide and sulfur oxide are brought into contact with the surface of this absorbent, K or Na serves as a fixative and catalyst, the nitrogen oxide and sulfur oxide diffuse through pores and fine pores derived from carbon and react with calcium hydroxide. An excellent absorbent is thus obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

第2778031号

(45)発行日 平成10年(1998)7月23日

(24)登録日 平成10年(1998)5月8日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	FI	
B 0 1 J 20/20	B C D	B 0 1 J 20/20	B C D D
B 0 1 D 53/60			B C G
53/74		B 0 1 D 53/34	1 3 2 Z
B 0 1 J 20/20	B C G		

発明の数1(全 4 頁)

(21)出願番号	特願昭62-334455	(73)特許権者	999999999 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	昭和62年(1987)12月29日	(72)発明者	橋本 彰 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電 器産業株式会社内
(65)公開番号	特開平1-176450	(72)発明者	池端 徹男 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電 器産業株式会社内
(43)公開日	平成1年(1989)7月12日	(72)発明者	石原 博 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電 器産業株式会社内
審査請求日	平成6年(1994)10月11日	(74)代理人	弁理士 滝本 智之 (外1名)
		審査官	中村 泰三

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 窒素酸化物・硫黄酸化物の吸収剤

1

(57)【特許請求の範囲】

1. 硫酸カルシウム、水酸化カルシウム、活性炭、不定形炭素、及びナトリウムまたはカリウムの水酸化物もしくはアルカリ塩を含み、前記化合物中の硫酸根に対するナトリウムまたはカリウムの比がモル比で0.2~2.0であり、かつ硫酸カルシウムの原料中に配合割合が15~40重量%である窒素酸化物、硫黄酸化物の吸収剤。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は、大気汚染物質として問題となっている窒素酸化物及び硫黄酸化物を吸収除去する吸収剤に関する。

従来の技術

空気中の窒素酸化物、硫黄酸化物の吸着剤として、古くから活性炭が有効であることが知られている。しかし、活性炭による窒素酸化物の除去効率と除去容量は低

2

く、実際の空気清浄機等への採用はコスト面、メンテナンス面等で不可能に近い。又、窒素酸化物の除去方法として、特開昭57-150435号公報に見られるように、高濃度で燃焼排ガスに混ざって発生するNO_xに対し、NH₃を混合し、触媒を用いた反応により、NO_xをN₂とH₂Oに分解する方法が実用化されている。しかしこの方法は、高温(200~500℃)が必要で、しかも高濃度のNO_x(数10ppm以上)の除去に対して有効であるが、一般大気中のような、低濃度(数ppm以下)で温度の低い場合には不向きである。

一方、特公昭58-5699号公報に見られるような窒素酸化物の吸収剤が提案されている。これは、室温のような低い温度で、低濃度のNO_xを除去する方法として有効ではあるが、除去能率が低かった。発明が解決しようとする問題点

本発明は、常温での窒素酸化物、硫黄酸化物の除去率、除去容量が大きく、空気清浄フィルターとして好適な吸収剤を提供することを目的とする。

問題点を解決するための手段

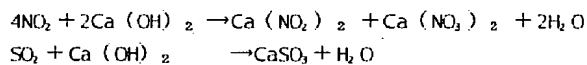
硫酸カルシウム、水酸化カルシウム、活性炭、不定形炭素、及びナトリウム又はカリウムの水酸化物もしくはアルカリ塩を含み、前記化合物中の硫酸根に対するナトリウム又はカリウムのモル比を0.2〜2.0とし、かつ硫酸カルシウムの原料中の配合割合が15〜40重量%とする。

この吸収剤は、硫酸カルシウム、水酸化カルシウム、活性炭、ナトリウム又はカリウムの水酸化物もしくはアルカリ塩及び水溶性のセルロース誘導体、例えば召メチルエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロースを水と混練し、所定の形状に成形後、非酸化性雰囲気下で300〜500℃の温度で熱処理して、前記セルロース誘導体を炭化させる。また、上記のようにセルロース誘導体を出発材料に用いて熱処理により不定形炭素にする代りに、最初から不定形炭素を用いてもよい。

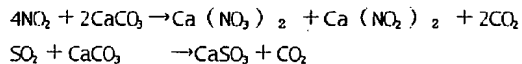
作用

硫酸カルシウムは、吸収剤の形状を保持する結合剤として働く。その配合割合は15〜40重量%が適当である。

水酸化カルシウムは、窒素酸化物、硫黄酸化物と次式のように反応して固定化する。



また、水酸化カルシウムは、ナトリウム又はカリウムのアルカリ塩として炭酸塩を用いた場合、これと反応して炭酸カルシウムとなるが、炭酸カルシウムは次式のように窒素酸化物及び硫黄酸化物と反応する。



水酸化カルシウムの配合割合は、30〜70重量%が適当である。

活性炭と不定形炭素は、吸収剤の比表面積が高く、ガスを吸着する働きをするとともに、窒素酸化物、硫黄酸化物がアルカリにより吸収されやすいようにカリウム又はナトリウムをイオン状態で水とともに保持する。不定形炭素は、セルロース誘導体が水に溶けた状態で、水とともに成形されその後の熱処理で炭素分だけが残った構造であり、比較的大きな、連続した細孔を構成している。また、不定形炭素を原料に用いた場合でも、水を含んだ状態で成形され、その後の熱処理で水を放出するので、前記セルロース誘導体から生成させた不定形炭素同様、比較的大きな連続した細孔を構成している。活性炭は、より微細な孔をもった構造である。

不定形炭素と活性炭の配合比は、不定形炭素の活性炭に対する比が0.1〜1.0の範囲が好ましい。不定形炭素がこれより少ない場合は、表面から遠い部分の活性炭が孤立してしまい、吸収剤の利用効率が落ちる。また不定形

炭素が多い場合は、気孔率が高くなりすぎ、強度及び性能の低下が生じる。両炭素成分の配合割合は、合計で5〜40重量%が適当である。

ナトリウム及びカリウムの大部分は、水に溶けた状態のイオンとして、活性炭及び不定形炭素中で存在している。一部は硫酸カルシウムと反応して硫酸カリウムや硫酸ナトリウムに変化している。これは、製造段階で起こるため、結合剤としての硫酸カルシウムの働きが減じられるとともに、カリウム及びナトリウムの効果も少なくなるが、カリウム及びナトリウムの働きは、窒素酸化物及び硫黄酸化物が活性炭及び不定形炭素に吸着され、最終的に、カルシウムで固定される間の触媒的な働きをするため、少量で効果がある。

以上より、吸収剤の表面に接する窒素酸化物、硫黄酸化物からなるガスは、表面に開いた不定形炭素により作られた細孔から吸収剤内部に入り込む。一部の窒素酸化物、硫黄酸化物からなるガスは、その不定形炭素により捕らえられ、その炭素中に存在するカリウム又はナトリウムにより固定される。次にその近くに存在する水酸化カルシウムと反応する。その他の窒素酸化物、硫黄酸化物からなるガスは、不定形炭素により作られた細孔を通して内部へ入り込み、更に活性炭の微細孔の中に入り込む。ここでも同様にカリウム又はカリウム又はナトリウムが触媒として働き、最終的に NO_2 、 SO_2 はカルシウムにより吸収固定される。不定形炭素の量と活性炭の量は NO_2 、 SO_2 の吸着に影響を与え、又カリウム又はナトリウムの量は吸着された NO_2 、 SO_2 が最終的にカルシウムと反応する速度に影響を与える。すなわち、いずれも反応効率が左右する。一方水酸化カルシウムはその反応性に加え除去容量（寿命性能）を左右する。硫酸カルシウムは結合剤であるため、粉末原料中に15〜40%の間で必要であるが、カリウム又はナトリウムの量は、硫酸根に対してモル比で0.2以上がないと製造段階で硫酸カルシウムと反応し硫酸カリウム又は硫酸ナトリウムの化合物の形で捕らえられてしまい、イオンとしてほとんど保存せず効果がなくなる。又、モル比で2.0以上加えると結合力を弱めるため、吸収剤の強度低下が大きくなり実用できない。

セルロース誘導体を含む成形体を熱処理する温度は、300℃未満の場合、セルロースが完全に炭化しないで、セルロースの残がいとして残るため、性能が出ない。又500℃を超えると、硫酸カルシウムの結合水が失われ、構造自体の強度が弱くなる。従って300〜500℃とする。又、酸化雰囲気中で熱処理すると、活性炭及びセルロースから変化した不定形炭素も全て酸化してしまうため、比表面積が著しく低下し、性能が悪くなるので、非酸化性雰囲気とする必要がある。なお、原料に不定形炭素を用いる場合の熱処理温度は300℃以下でよく特別な雰囲気も要しない。

実施例

以下、本発明の実施例を説明する。

実施例1

第1表に示す配合で、ハニカム構造の吸収剤を製造した。まず、粉末体を混合し、水を加えて混練する。これをダイスから押し出し成形してハニカム構造体を得る。次に、約100°Cで十分乾燥した後、窒素ガス雰囲気中で400°Cで約1時間熱処理をした。ハニカム構造体は、開孔が3mm角、格子壁の厚さは0.7mmとした。

第 1 表

(単位：重量部)

No.	1	2	3	4	5	6
硫酸カルシウム	15	15	15	15	15	15
水酸化カルシウム	50	55	60	63	45	65
活性炭	10	10	10	10	10	10
炭酸カリウム	15	10	5	2	20	—
メチルエチルセルロース	10	10	10	10	10	10
水	60	60	60	60	60	60

得られたハニカム状吸収剤の浄化率及び強度を測定した。NO_x浄化率は、SV値20,000hr⁻¹、温度25°C、湿度70%、入口NO_x濃度5ppm (NO_x/NO=98/2)で測定した。また、強度は圧縮強度を測定した。これらの結果を第2表に示す。

第 2 表

No.	カリウム／硫酸根(モル比)	NO _x 浄化率(%)	強度(kg/cm ²)
1	1.97	90	5
2	1.31	90	7
3	0.66	85	10
4	0.26	80	12
5	2.63	90	1以下
6	カリウムなし	40	15

第2表から炭酸カリウムが多いほど強度が小さくなり、特にカリウム／硫酸根のモル比が2.0を超えると強度低下の大きいことがわかる。またカリウムが入っていない場合、NO_x浄化率が極端に悪い。

実施例2

第3表のようにカリウム／硫酸根のモル比を0.25として硫酸カルシウムの割合を変えて特性を測定した。

第 3 表

(単位：重量部)

No.	5	6	7	8	9
硫酸カルシウム	10	15	30	40	50
水酸化カルシウム	65	57.5	25	20	5
活性炭	10	10	10	10	10
炭酸カリウム	5	7.5	15	20	25

No.	5	6	7	8	9
メチルエチルセルロース	10	10	10	10	10
水	60	60	60	60	60

これらの特性の比較を第4表に示す。

第 4 表

No.	NO _x 浄化率(%)	強度(kg/cm ²)
5	90	1以下
6	90	8
7	85	15
8	80	40
9	20	60

実施例3

各種アルカリを用いた例を示す。

第 5 表

(単位：重量部)

No.	2	10	11	12
硫酸カルシウム	15	15	15	15
水酸化カルシウム	55	55	55	55
活性炭	10	10	10	10
炭酸カリウム	10	—	—	—
水酸化カリウム	—	10	—	—
水酸化ナトリウム	—	—	10	—
炭酸ナトリウム	—	—	—	10
水溶性セルロース	10	10	10	10
水	60	60	60	60
NO _x 浄化率 (%)	90	88	89	85

以上より、実施例3の結果より、アルカリとしてはカリウム又はナトリウムの炭酸塩、水酸化物いずれを用いてもNO_xの浄化率は良く、効果が認められた。又、実施例2の結果より、硫酸カルシウム1は15~40重量部で、強度及び性能面で有効な結果が得られた。又、カリウム又はナトリウムと硫酸根とのモル比は、硫酸カルシウム中の硫酸根に対して、ナトリウム又はカリウムの水酸化物もしくはアルカリ塩中のナトリウム又はカリウム（例えば実施例1では炭酸カリウム中のカリウム）としてナトリウム又はカリウム／硫酸根=0.2~2.0（モル比）で良好な結果が得られる。

発明の効果

本発明によれば強度、浄化性能に優れた、窒素酸化物、硫黄酸化物の吸収剤を提供できる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭62-19241 (J P, A)
特開 平1-176449 (J P, A)
特開 昭54-86487 (J P, A)
特開 昭53-55491 (J P, A)
特開 昭57-150435 (J P, A)
特公 昭50-13493 (J P, B2)
特公 昭61-55410 (J P, B2)
特公 昭58-5699 (J P, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, DB名)
B01J 20/20